

PCT/JP 03/11973

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

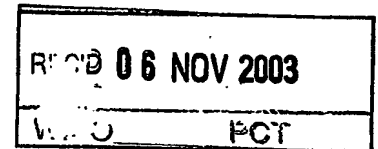
19.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月19日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-273452  
[ST. 10/C]: [JP 2002-273452]



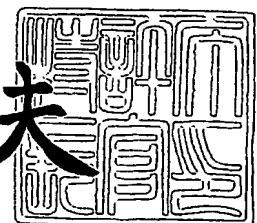
出 願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0001558  
【提出日】 平成14年 9月19日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 宮脇 孝久

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 竹内 文人

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 伊藤 健司

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 北村 正

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 朝倉 弘幸

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 八城 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 永田 桂

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶滴下工法用液晶シール剤組成物及びそれを用いた液晶表示パネルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 液光及び熱併用硬化性樹脂組成物であって、

- (1) 環球法による軟化点が 50℃以上の固形エポキシ樹脂、
  - (2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマー、
  - (3) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点が 50～120℃である熱可塑ポリマー、
  - (4) 光ラジカル重合開始剤、及び
  - (5) 潜在性エポキシ硬化剤
- を必須成分とする液晶シール剤組成物。

【請求項 2】 さらに、

- (6) エポキシ樹脂と、1 分子内に少なくとも一つ以上の (メタ) アクリロイル基と少なくとも一つ以上のカルボキシル基を併せ持った化合物、を反応して得られる部分エステル化エポキシ樹脂
- を必須成分とする請求項 1 記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 3】 さらに、

- (7) 熱ラジカル発生剤
- を必須成分とする請求項 1 又は 2 記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 4】 前記 (6) エポキシ樹脂と、1 分子内に少なくとも一つ以上の (メタ) アクリロイル基と少なくとも一つ以上のカルボキシル基を併せ持った化合物、を反応して得られる部分エステル化エポキシ樹脂 100 重量%に対して、前記 (1) 環球法による軟化点が 50℃以上の固形エポキシ樹脂及び (2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマーが、80～500 重量%であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 5】 1 液光及び熱併用硬化性樹脂組成物であって、

- (イ) 1000～3000 mJ 光照射後の 100  $\mu$ m 厚硬化体の、昇温速度 5℃/分、周波数 10 Hz の引張りモードによる測定周波数 10 Hz の動的粘弾性から求

めたガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $70^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$  であって、

(ロ)  $1000 \sim 3000 \text{ mJ}$  光照射後の  $100 \mu\text{m}$  厚硬化体  $1 \text{ g}$  を、メタノールにより 3 時間ソックスレー抽出したゲル分率が 75 重量%以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 6】 前記 (2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマーが、メタクリル酸エステル又はこれらのオリゴマーを、(2) の総重量に対して 30 重量%以上含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 7】 前記 (2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマー 100 重量部に対して、(1) 環球法による軟化点が  $50^{\circ}\text{C}$  以上の固形エポキシ樹脂が 20 重量部以上 100 重量部未満であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 8】 前記 (1) 環球法による軟化点が  $50^{\circ}\text{C}$  以上の固形エポキシ樹脂が液晶シール剤組成物の全重量に対して 5 重量%～25 重量%含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 9】 前記 (3) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点温度が  $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$  である熱可塑ポリマーが、粒子径  $0.05 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 10】 前記 (3) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点温度が  $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$  である熱可塑性ポリマーが、コアシェル構造を有し、コア層が (メタ) アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能な 2 官能以上の不飽和二重結合を有するモノマーを共重合してなるエラストマーであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 11】 液晶シール剤組成物 100 重量%に対して、前記 (3) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点温度が  $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$  である熱可塑ポリマーを、2～40 重量%含有することを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の液晶シール剤組

成物。

【請求項 12】 液晶シール剤組成物 100 重量%に対して、熱ラジカル発生剤を 0.1～10 重量%含有することを特徴とする請求項 3～11 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 13】 前記熱ラジカル発生剤が、1 分間半減期温度が 100℃～170℃以下である有機過酸化物であることを特徴とする請求項 3～12 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 14】 液晶シール剤組成物 100 重量%に対して、充填剤を 1～40 重量%含有することを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 15】 請求項 1～14 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物を、第一段階に光硬化を行い、第二段階に熱硬化を行うことを特徴とする、液晶表示パネルの製造方法。

【請求項 16】 請求項 1～14 のいずれかに記載の液晶シール剤組成物を、第一段階に光硬化を行い、第二段階に熱硬化を行うことを特徴とする、液晶表示パネルの製造方法によって製造された液晶表示パネル。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶シール剤組成物に関し、さらに詳細には液晶滴下工法用液晶シール剤組成物、及び、それを用いたパネルの製造方法、液晶表示パネルに関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、携帯電話をはじめ各種機器の表示パネルとして軽量、高精細の特徴を有した液晶表示パネルが広く使用されるようになってきている。これらの液晶表示パネルの製造方法として、エポキシ樹脂を主体とする熱硬化性のシール剤組成物をガラス基板に塗布して、プレキュア処理を行った後、対向基板を貼り合わせて加熱圧縮接着し、液晶封入用セルを形成した後、真空中で液晶を注入し、さらに

、液晶注入口を封孔し、液晶表示パネルを製造する方法が従来から広く行われてきたが、高品質な液晶表示パネルの生産性を向上させるべく、上下基板の加熱接着から液晶注入工程時間に至るまでの生産時間を短縮することによりコストダウンを図る動きが盛んである。

#### 【0003】

しかしながら、上述の液晶表示パネルの製造方法では、セルギャップのバラツキが生じやすく、液晶注入工程時間に時間を要するため、高精細な小型液晶表示パネルや大型液晶表示パネルの生産性を向上させるには、製造工程時間を短縮化することが困難となっていた。

#### 【0004】

そこで、これら問題点を解決する方法として、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを主成分とする光硬化型のアクリル系接着剤、光硬化型のエポキシ系接着剤、ノボラック型エポキシ樹脂の部分アクリル化又は部分メタクリル化物を主成分とする光硬化と熱硬化を併用するものが提案されている。

#### 【0005】

これら光及び熱併用硬化型液晶シール剤は、電極パターン、及び、配向膜の施された基板上に液晶封止剤（シール剤）を真空下で塗布し、さらにそのシールが塗布された基板、又は、対となる基板に液晶を滴下し、液晶滴下後、対向基板を貼り合わせて、第一段階として紫外線照射等により光硬化を行うことで基板の速やかな固定つまりセルギャップ形成を行い、第二段階として圧縮治具フリーによる硬化によりシールを完全硬化させることにて、液晶表示パネルを製造する工法が知られている。例えば特開平9-5759号公報に液晶滴下工法なる手段として開示されている。

#### 【特許文献1】

特開平9-5795号公報

この液晶滴下工法用液晶シール剤組成物に求められる特性として、液晶滴下工法用液晶シール剤組成物の光硬化後のギャップ形成特性が挙げられる。第一段階である光硬化後のギャップ形成が不十分であると、合わせずれが起ったり、第二段階の熱硬化工程の際に未硬化成分となっているエポキシ樹脂等の熱硬化成分そ

のものの液晶への汚染が特に問題視される。

【0006】

また、液晶滴下工法用液晶シール剤組成物としては特開平2001-133794号公報に記載のように、A. 熱硬化のみを行った場合の液晶と滴下工法用シール剤との接触比抵抗低下率、B. 液晶と未硬化の滴下工法用液晶シール剤との汚染性を低減する提案がされているが、第一段階である光硬化時のギャップ形成後のギャップ形成特性や未硬化成分となっている熱硬化成分の低減に関して定義の記載はされておらず、得られる液晶表示パネルの信頼性が必ずしも十分とは言えなかった。

【特許文献2】

特開平2001-133794号公報

そこで、液晶滴下工法に対応可能で、しかも第一硬化段階である光硬化後の液晶への汚染性が少なく、ギャップ形成特性に優れた、新規な液晶滴下工法用液晶シール剤組成物が強く求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、液晶シール剤組成物が液晶滴下工法に適用可能で、特に、光硬化後の硬化物特性に優れ、セルギャップ形成後のセルギャップ安定性や、第二段階である熱硬化工程の際に液晶への耐汚染性に優れ、かつ接着信頼性に優れた、1液光及び熱併用硬化性樹脂組成物を提供することである。また、本発明による液晶シール剤組成物を用いた液晶表示セルを提供することである。

【0008】

【問題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決するため、鋭意検討した結果、1液光及び熱併用硬化樹脂組成物であって、特定のエポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー、特定の軟化点を有する熱可塑ポリマー、光ラジカル重合開始剤、潜在性エポキシ硬化剤を必須成分とし、かつ、その組成比を特定範囲とすることで、上記問題を解決するに至った。

【0009】



**【発明の実施の形態】**

以下、本発明に使用する液晶シール剤組成物に関して詳細に説明する。

本発明に係る液晶シール剤組成物とは、具体的には、(1) 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂、(2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマー、(3) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点温度が50～120℃である熱可塑ポリマー、(4) 光ラジカル重合開始剤、(5) 潜在性エポキシ硬化剤を必須成分とし、さらに(6) エポキシ樹脂と、1分子内に少なくとも一つ以上の(メタ) アクリロイル基と少なくとも一つ以上のカルボキシル基を併せ持った化合物、を反応して得られる部分エステル化エポキシ樹脂、(7) 熱ラジカル発生剤、(8) 充填剤、その他添加剤からなるものである。その構成成分から具体的に説明する。

**【0010】**

〔(1) 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂〕

本発明に用いられる(1) 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂は、軟化点が50℃以上の固体であれば、エポキシ樹脂の種類には限定されないが、

ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールA D等で代表される芳香族ジオール類及びそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコール変性したジオール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物、

フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラック樹脂、

ポリアルケニルフェノールやそのコポリマー等で代表されるポリフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物

等が具体的な例として挙げられる。

**【0011】**

(1) 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂の好ましい具体例

としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物で環球法による軟化点が50℃であれば好適に使用可能である。

#### 【0012】

(1) 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂の使用量は、液晶シール剤組成物の総重量に対して5～25重量部の範囲で含有することが必要である。(1) 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂が前述の範囲内であれば、液晶シール剤組成物の、光硬化後の硬化体ガラス転移温度、及び、ゲル分率が良好であるだけでなく、光及び熱併用硬化後硬化体のガラス転移温度も良好となり好ましい。

#### 【0013】

##### <その他エポキシ樹脂>

環球法による軟化点が50℃以上であるエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂も、本発明の液晶シール剤の特性を損なわない範囲で併用可能である。

具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等で代表される多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等で代表される芳香族ジオール類及びそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコール変性したジオール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物、

アジピン酸、イタコン酸などで代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物、

イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等で代表される芳香族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物、

ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物又は芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、

その他、脂環式多価グリシジルエーテル化合物、ポリエチレンジアミン等で代表される脂肪族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルアミン化合物、

ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルアミン化合物、

ヒダントインならびにその誘導体とエピクロルヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物、

フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラック樹脂、ポリアルケニルフェノールやそのコポリマー等で代表されるポリフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、

エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン等のエポキシ化ジエン重合体、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカーボネート、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル等、

ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂(CTBN、ATBN等による変性)、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂、エーテルエラストマー添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、シリコンゴム変性エポキシ樹脂、アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

エポキシ樹脂としては分子蒸留法、洗浄法等により高純度化処理を行っていることが望ましい。

【0014】

〔(2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマー〕

(2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマーとしては以下のものが例示される。

単官能(メタ) アクリレートとしては例えば、置換基としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、テトラヒドロフルフリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の如き基を有する(メタ) アクリレート等が挙げられる。

#### 【0015】

多官能(メタ) アクリレートとしては例えば、1, 3-ブチレンジグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサレンジオール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレンジグリコール、ポリエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール等のジ(メタ) アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールのジ又はトリ(メタ) アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ) アクリレート／トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシ

アヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート/ジペンタエリスリトールのポリ (メタ) アクリレート/カプロラクトン変性トリス [(メタ) アクリロキシエチル] イソシアヌレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールのポリ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのポリ (メタ) アクリレート/ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート/エチレンオキサイド変性リン酸 (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸 (メタ) アクリレート等が挙げらる。

#### 【0016】

また、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、(メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド又はN-ヒドロキシエチルアクリルアミド及びそれらのアルキルエーテル化合物等も使用できる。

#### 【0017】

前記 (2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び/又はこれらのオリゴマーが、メタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーを、成分 (2) の総重量に対して少なくとも30重量%以上含有することが望ましい。メタクリル酸エステル及び/又はそのオリゴマーが上記範囲内であれば、液晶シール剤組成物の光硬化後のT<sub>g</sub>が良好で好ましい。

#### 【0018】

また、(2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び/又はこれらのオリゴマー100重量部に対して、(1) 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂の使用量は、20重量部~100重量部であることが望ましい。成分 (2) に対する成分 (1) の割合が前記範囲内であれば、光硬化後のT<sub>g</sub>及びゲル分率は良好で好ましい。

#### 【0019】

[(3) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能なモノマー

を共重合して得られる軟化点温度が50～120℃である熱可塑ポリマー]

本発明に使用される(3)(メタ)アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点温度が50～120℃である熱可塑ポリマーは、軟化点以外は特に制限が無く、好ましくは粒子径が0.05～5μmの範囲のものであり、さらに好ましくは、球状の熱可塑性ポリマーがコアシェル構造であり、コア層が(メタ)アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能な2官能以上の不飽和二重結合を有するモノマーをラジカル共重合してなるエラストマーを使用することができる。

すでに公知のものを任意に選定し使用することが可能であり、好ましくは、メチルメタクリレート30～70重量%とその他ラジカル共重合可能なモノマーを共重合して得られるエマルションを使用することができる。

#### 【0020】

使用可能なモノマーの具体的な例としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(アクリレート)、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート)等のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の酸モノマー、スチレン、スチレン誘導体等の芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。

#### 【0021】

また、微架橋部分の付与を目的として使用可能な多官能モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジアクリレート類、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン等の共役ジエン類を使用することができる。

#### 【0022】

また、エマルション微粒子表面を微架橋する方法として表面層のエポキシ基、カルボキシル基、アミノ基を金属架橋させてアイオノマー架橋させることも可能

である。微架橋構造の導入により室温下でエポキシ樹脂等への溶解度を抑制することが可能となり、貯蔵安定性を向上させることが可能となる。これら軟化点が50～120℃である熱可塑性ポリマー使用量は、全液晶シール剤中に2～40重量%、好ましくは5～25重量%の範囲である。2重量%以上とすることによりシール形状を良好に保つことが可能で、さらにシールラインからの樹脂成分の染み出しを抑制することが可能となり40質量%以下とすることにより、光ラジカル硬化性、液晶シール剤樹脂粘度の上昇を抑え、作業性を維持することが可能となる。

### 【0023】

#### 〔（４）光ラジカル重合開始剤〕

本発明に使用する（４）光ラジカル重合開始剤は、特に限定されず、公知の材料を使用することが可能である。具体的に例えば以下のものが挙げられる。

具体的に例えば、ベンゾフェノン、2，2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等を挙げることができる。これらの使用量は0.1質量%～5質量%である。0.1質量%以上とすることにより光照射による硬化性を与え、5質量%以下とすることにより、シール剤組成物の塗布安定性が良好で、硬化物質の吸湿性が抑えることができる。

### 【0024】

#### 〔（５）潜在性エポキシ硬化剤〕

（５）潜在性エポキシ硬化剤としては、公知のものが使用できるが一液で粘度安定性が良好な配合物を与えることが好ましい。潜在性エポキシ硬化剤として、具体的には有機酸ジヒドラジド化合物、イミダゾール及びその誘導体、ジシアンジアミド、芳香族アミン等が挙げられる。

これらの潜在性エポキシ硬化剤のうち、1，3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン等の有機酸ジヒドラジド、及び／又は、2，4-ジアミノ-6-〔2'-エチルイミダゾリル-(1')〕-エチルトリアジン等のイミダゾール誘導体が好適に使用できる。

### 【0025】

[ (6) エポキシ樹脂と、1分子内に少なくとも一つ以上の(メタ)アクリロイル基と少なくとも一つ以上のカルボキシル基を併せ持った化合物、を反応して得られる部分エステル化エポキシ樹脂((メタ)アクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂) ]

エステル化するエポキシ樹脂は特に限定されず、上記記載のエポキシ樹脂を使用することが可能である。これらエポキシ樹脂を使用してエポキシ基1当量に対して分子内に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも一つのカルボキシル基を併せ持った化合物を0.4~0.9当量のを塩基性触媒下で反応させることにより(メタ)アクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂が得られる。

#### 【0026】

分子内に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも一つのカルボキシル基を併せ持った化合物の具体例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-メタクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-アクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-アクリロイルオキシプロピルマレイン酸等が挙げられ、メタアクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-メタクリロイルオキシプロピルマレイン酸がより好ましい。

#### 【0027】

メタアクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルヒドロフタル酸、



2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-メタクリロイルオキシプロピルマレイン酸のように分子内に少なくとも一つのメタアクリロイル基と少なくとも一つのカルボキシル基を併せ持った化合物を使用した場合、光硬化後の硬化体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高くなる傾向にあり、ガラス基板の合わせずれが抑制されるのでより好ましい。

#### 【0028】

これら (6) (メタ) アクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂は、樹脂骨格内にエポキシ基と (メタ) アクリロイル基を併せ持っているもので、液晶シール剤組成物中の (2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマー、及び、(1) 環球法による軟化点が  $50^{\circ}\text{C}$  以上の固形エポキシ樹脂との相溶性が高くなり、光硬化後の硬化体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高くなり、さらに接着信頼性を発現することが可能となる。

#### 【0029】

これら (6) (メタ) アクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂の使用量は、(6) (メタ) アクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂 100 重量部に対して、(1) 環球法による軟化点が  $50^{\circ}\text{C}$  以上の固形エポキシ樹脂、及び、(2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマーが 80～200 重量部の範囲にあることがより好ましい。

(6) (メタ) アクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂の使用量が上記範囲内であれば、光硬化後の硬化体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が良好で、かつ光硬化後の硬化体ゲル分率が高くなる傾向にある。

これら (6) (メタ) アクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂は、分子蒸留法、洗浄法等により高純度化を行なっているものを使用することが好ましい。

#### 【0030】

##### [ (7) 熱ラジカル発生剤 ]

本発明にかかるシール剤は (7) 熱ラジカル発生剤を使用してもよい。

本発明に使用する (7) 熱ラジカル発生剤に関しては、特に選定されず公知の

材料を使用することが可能であり、有機過酸化物を使用することがより好ましい。有機過酸化物は、1分間半減期温度が $100^{\circ}\text{C}$ ～ $180^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲であることが好ましい。有機過酸化物の1分間半減期温度が上記範囲内であれば、シール剤組成物の粘度安定性が良好で熱硬化時後の接着強度が良好でありより好ましい。

有機過酸化物の具体例としては例えば、 $t$ -アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ブチルパーオキシアセテート、 $t$ -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、2-ブチルパーオキシマレイン酸、 $t$ -ブチルパーオキシイソブチレート、等のアルキルパーオキシエステル類、1,1-ジ( $t$ -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ジ( $t$ -ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、メチルエチルケトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類などが挙げられる。

### 【0031】

#### 〔(8) 充填剤〕

本発明の液晶シール剤組成物には(8) 充填剤を配合しても良い。この(8) 充填剤には通常電子材料分野で使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機充填剤が挙げられる。また、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びこれらと共重合可能なモノマー類を共重合した共重合体等の公知の有機充填剤も使用可能である。また、(8) 充填剤をこと前にエポキシ樹脂やシランカップリング剤等でグラフト化変性させてのち使用することも可能である。この(8) 充填剤についても、洗浄法等の高純度化処理を行うことが好ましい。

### 【0032】

本発明で用いる充填剤の最大粒径はレーザー法で $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下である。充填剤の最大粒子径値が上記範囲であれば、液晶セル製造時のセルギャップの寸法安定性が一層向上し好ましい。

## 【0033】

本発明で使用する充填剤の使用量は、充填剤成分を除く液晶シール剤組成物 100 重量部に対して、5～30 重量%の含有量が好ましく、10～20 重量%がより好ましい。充填剤の使用範囲が上記範囲内であれば、液晶シール剤組成物のガラス基板上への塗布安定性が良好であり、さらに、光硬化性、及び、光硬化後のゲル分率も良好であるためセルギャップ幅の寸法安定性が良好となる。

## 【0034】

## [その他添加剤]

本発明では必要に応じて更に、シランカップリング剤等のカップリング剤、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等の添加剤の使用が可能である。また、所望のセルギャップを確保するためスペーサー等を配合しても良い。

## 【0035】

## [液晶シール剤組成物の調整方法]

本願発明の液晶シール剤組成物の調整は特に限定はない。混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機等すでに公知の混練機械を介して行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵、輸送されて良い。

## 【0036】

## [液晶シール剤組成物の特性]

本発明の液晶シール剤組成物は光、及び、熱硬化性液晶シール剤組成物であって、1000～3000 mJ 光照射後の 100  $\mu$ m 厚硬化体の、昇温速度 5℃/分、引張りモードによる周波数 10 Hz の動的粘弾性測定から求めたガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 70℃～120℃であることが好ましい。光照射後の硬化体の動的粘弾性から求めたガラス転移温度 ( $T_g$ ) が上記範囲であれば、光硬化後のセルギャップ形成特性、ガラス基板の合わせずれが抑制されるのでより好ましい。

## 【0037】

光照射による硬化体形成方法の好ましい態様を例に示す。光照射による積算光量の測定方法としては、紫外線照射による硬化体を形成させる場合 300 nm～

390 nmの測定波長範囲を有し、ピーク感度波長が354 nmの紫外線積算光量計を使用する。紫外線照射装置として、紫外線照射照度100 mW/cm<sup>2</sup> (365 nm) のメタルハライドランプで1000 mJ～3000 mJの積算光量で硬化させた場合の硬化体を使用する。

#### 【0038】

硬化体の動的粘弾性測定には、東洋精機製作所製「レオグラフソリッドL-1R」を使用し、10 Hzの周波数で、5℃/分の等速昇温で引張りモードによる動的粘弾性測定を行うことにより、損失正接 (Tan δ) のピークトップ温度をガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) として算出する。

#### 【0039】

また、1000～3000 mJ光照射後の100 μm厚硬化体1 gを、メタノール100 gにより3時間ソックスレー抽出された、硬化体のゲル分率が75重量%以上であることが望ましい。光照射後の硬化体のゲル分率が上記範囲であれば、接着特性、得られた液晶表示パネルの表示特性が良好で好ましい。

#### 【0040】

硬化体のゲル分率の測定には、100 μm厚硬化体1 gをソックスレー抽出法により、抽出溶媒としてメタノール100 gを使用して、3時間還流抽出後、硬化体を105℃、3時間乾燥させ抽出前後の硬化体の重量変化により次式に従って算出される。

光硬化後の硬化体ゲル分率 (%) = (メタノール抽出、乾燥後の硬化体重量) / (メタノール抽出前の硬化体重量) × 100

液晶シール剤組成物の硬化前の粘度としては特に限定はないが、E型粘度計による25℃粘度が30～1000 Pa・sの範囲が好ましく、100～500 Pa・sの範囲がより好ましい。

#### 【0041】

[液晶シール剤組成物の物性]

またE型粘度計のローター番号を同一とする、例えば、毎分10回転のズリ速

度から求められた 5 r p m 粘度値と毎分 1 回転のズリ速度から求めた 0. 5 r p m 粘度値との比 ( 5 r p m 粘度値 / 0. 5 r p m 粘度値 ) であらわされるチクソ指数には、特に制約は無いが、好ましくは 1 ~ 5 の範囲であることがよい。

#### 【0042】

##### [液晶表示セルの製造方法]

本願発明の液晶表示セルの製造方法とは、前述のようにして得られた液晶シール剤組成物を液晶表示装置の作製に用いられる。その使用方法の一例を説明する。

#### 【0043】

予め設定したギャップ幅のスペーサーを該液晶シール剤組成物に混合する。さらに対になる液晶セル用ガラス基板を用い、一方の液晶セル用ガラス基板上に該液晶シール剤組成物をディスペンサーにて枠型に塗布する。

貼り合わせ後のパネル内部容量に相当する液晶材料をその枠内に精密に滴下する。他方のガラスを対向させ、加圧下で紫外線を 1000 ~ 6000 m J の量を照射してガラス基板を貼り合わせる。さらにその後、無加圧のまま 110℃ ~ 140℃ の温度で 1 時間加熱して十分に硬化して液晶パネルを形成する。

用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げらる。前記した基板群では当然のこととして酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工されてなるいわゆる液晶セル構成用ガラス基盤又は同プラスチック基板が用いられる。

液晶セル用基板に液晶シール剤組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法又はディスペンサー塗布方法などで行って良い。

#### 【0044】

##### [液晶材料]

液晶材料にも制約は無く例えばネマチック液晶や強誘電液晶等が好適である。

本願発明で得られた液晶表示素子としては、例えば、エム シャット ( M S c h a d t ) とダブリユ ヘルフリッヒ ( W H e l f r i c h ) らが提唱した T N 型 ( T w i s t e d N e m a t i c ) の液晶素子あるいは S T N 型 ( S

uper Twisted Nematic) の液晶素子、又は、クラーク (N A Clark) とラガウェル (S T Lagerwall) により提唱された強誘電型液晶素子、また薄膜トランジスター (TFT) を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

#### 【0045】

##### 【実施例】

以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されたものではない。例中記載の%、部とはそれぞれ重量%、重量部を意味する。

#### 【0046】

##### 〔使用原材料等〕

##### 1. 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂

環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂として、オークレゾールノボラック型固形エポキシ樹脂である日本化薬社製品・商品名「EOCN-1020-75」(乾球法による軟化点; 75℃) を選定使用した。

#### 【0047】

##### 2. アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル及び／又はこれらのオリゴマー

アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル及び／又はこれらのオリゴマーとしてトリメチロールプロパントリメタクリレートである新中村化学社製・商品名「NKエステルTMP T」及び、トリメチロールプロパントリアクリレートである新中村化学社製・商品名「NKエステルA-TMP T」を、トルエン、及び、超純水を用いた、希釈、洗浄方法を3回繰り返して、高純度化処理して選定使用した。

#### 【0048】

##### 3. (メタ) アクリル酸エステル及びそれと共重合可能なラジカル共重合性モノマーを共重合して得られる軟化点温度が50℃～120℃である熱可塑性ポリマー

(メタ) アクリル酸エステル及びそれと共重合可能なラジカル共重合性モノマーを共重合して得られる軟化点温度が50℃～120℃である熱可塑性ポリマーと

して合成例1に従って合成した熱可塑性ポリマーを選定使用した。

#### 【0049】

##### [合成例1]

(メタ) アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点温度が50～120℃である熱可塑性ポリマーの合成

攪拌機、窒素導入管、温度計、還流冷却管を備えた1000mlの四つ口フラスコにイオン交換水400g、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム1.0gを仕込み65℃まで昇温した。過硫酸カリウム0.4gを添加した後、次いでホモジナイザーで乳化したt-ドデシルメルカプタン1.2g、n-ブチルアクリレート156g、ジビニルベンゼン4.0g、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム3.0g、イオン交換水200gからなる混合溶液を4時間で連続滴下した。滴下後2時間反応を継続させた後、メチルメタクリレート232gを一括で添加した後1時間反応を継続させ、次いでアクリル酸8gを1時間で連続添加した。65℃一定で2時間反応を継続させた後冷却した。水酸化カリウムにてpH=7に中和して固形分40.6質量%のエマルション溶液を得た。このエマルション溶液の1,000gを噴霧乾燥器にかけて、0.1%以下の水分含有量からなる高軟化点粒子(A)約400g得た。得られた高軟化点粒子の軟化点は80℃であった。なお、該高軟化点粒子をN-4コールターカウンターにて粒子径を測定した結果、180nmであった。

#### 【0050】

##### 4. 光ラジカル重合開始剤

光ラジカル重合開始剤として1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトンであるチバスペシャリティケミカルズ社製・商品名「イルガキュア184」を選定使用した。

#### 【0051】

##### 5. 潜在性エポキシ硬化剤

潜在性エポキシ硬化剤として1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントインである、味の素社製・商品名「アミキュアVDH-」を、過剰のメタノールによる溶解、冷却処理による再結晶処理を3回行った後

、真空乾燥処理を行った再結晶処理品、及び、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンである、四国化成社製・商品名「キュアゾール 2 E 4 M Z-A」を選定使用した。

#### 【0052】

6. エポキシ樹脂とエポキシ樹脂と、1分子内に少なくとも1つ以上の(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つ以上のカルボキシル基を併せ持った化合物、を反応して得られる部分エステル化エポキシ樹脂

部分エステル化エポキシ樹脂としては、以下の合成例2及び合成例3によって合成された部分エステル化樹脂を選定使用した。

#### 【0053】

[合成例2] 部分エステル化エポキシ樹脂の合成①

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコにビスフェノールF型エポキシ樹脂：〔東都化成社製・商品名エポトートYDF-8170C〕を160g、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸〔新中村化学工業社製・商品名NKエステルSA〕：115g、トリエタノールアミン：0.2gを混合し、乾燥エア気流下、110℃、5時間加熱攪拌してメタクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂を得た。得られた材料を超純水にて3回洗浄処理を繰り返した。

#### 【0054】

[合成例3] 部分アクリル化エポキシ樹脂の合成②

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコにビスフェノールF型エポキシ樹脂：〔東都化成社製・商品名エポトートYDF-8170C〕を160g、メタクリル酸：43g、トリエタノールアミン：0.2gを混合し、乾燥エア気流下、110℃、5時間加熱攪拌してメタクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂を得た。得られた材料を超純水にて3回洗浄処理を繰り返した。

#### 【0055】

7. 熱ラジカル発生剤

熱ラジカル発生剤として、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート



:「日本油脂社製・商品名パーブチルO」を選定使用した。

【0056】

8. 充填剤

充填剤として、超高純度シリカ:「アドマテックス社製・商品名SO-E1」を選定使用した。

【0057】

9. 添加剤

添加剤として、シランカップリングを使用した。 $\gamma$ -グリシドキシトリメトキシシラン:「信越化学工業社製・商品名KBM403」を選定使用した。

【0058】

[試験方法]

(貯蔵安定性試験)

液晶シール剤組成物100部をポリエチレン製容器に入れ、密封してのち、密封時の25℃粘度値を100とし-10℃/30日経過後の同粘度値の変化率で表す。10%未満の変化率であった場合貯蔵安定性が良好の意味で記号○で、また10~50%の変化率であった場合を貯蔵安定性がやや問題の意味で記号△で、50%を超える変化があった場合を貯蔵安定性不良の意味で記号×で例中に記載した。

【0059】

(光硬化後の硬化体ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)測定)

液晶シール剤組成物を100 $\mu$ m厚に塗布し、東芝製紫外線照射装置を使用し、100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照射照度で2000mJの照射エネルギーで硬化体を形成させた。光源にはメタルハライドランプを使用し、積算光量の測定には300nm~390nmの測定波長範囲を有し、ピーク感度波長が354nmの紫外線積算光量計(トプコン社・UVR-T35)を使用した。

硬化体の動的粘弾性測定には、東洋精機製作所製「レオグラフソリッドL-1R」を使用し、10Hzの周波数で、5℃/分の等速昇温測定を行うことにより、損失正接(Tan $\delta$ )のピークトップ温度をガラス転移温度(T<sub>g</sub>)として算出した。

## 【0060】

(光硬化後の硬化体ゲル分率測定)

上記、光硬化後の硬化体 1.0 g をソックスレーによる抽出法により、抽出溶媒としてメタノール 100 g を使用して、3 時間還流抽出後、抽出後の硬化体を 105℃、3 時間乾燥させ抽出前後の硬化体の重量変化により次式に従って算出した。

$$\text{光硬化後の硬化体ゲル分率 (\%)} = \frac{(\text{メタノール抽出、乾燥後の硬化体重量})}{(\text{メタノール抽出前の硬化体重量})} \times 100$$

## 【0061】

(セルギャップ寸法安定性テスト)

液晶シール剤組成物 50 g にスペーサーとして 5  $\mu\text{m}$  のガラスファイバー 1 g を添加し混合攪拌を行った。このスペーサーを混合した液晶シール剤組成物を 100 mm  $\times$  100 mm のガラス基板上に塗布し、荷重をかけて東芝製紫外線照射装置を使用し、100 mW /  $\text{cm}^2$  の紫外線照射照度で 2000 mJ の照射エネルギーで光硬化を行い、さらに、その後荷重を開放し 70℃ で 1 時間加熱処理を行った後のセルギャップ、及び、パネルの合わせずれ具合を顕微鏡で観察した。セルギャップが 5  $\mu\text{m}$  で保持されており、且つ、パネルの合わせずれが起っていないものをセルギャップの寸法安定性が良好であるものとし記号○で、セルギャップが 5  $\mu\text{m}$  を超えパネルの合わせずれが起っているものを、記号×で例中に記載した。

## 【0062】

(光硬化後の液晶シール剤組成物接着強度測定テスト)

5  $\mu\text{m}$  のガラスファイバーを添加した液晶シール剤組成物を、25 mm  $\times$  45 mm 厚さ 5 mm の無アルカリガラス上に直径 3 mm の円状にスクリーン印刷し、対となる同様のガラスを十字に貼り合わせて、荷重をかけながら東芝製紫外線照射装置を使用し、100 mW /  $\text{cm}^2$  の紫外線照射照度で 2000 mJ の照射エネルギーで光硬化を行い光硬化のみの試験片を作成した。得られた試験片の平面

引張り強度を測定した。

### 【0063】

(光、及び、熱硬化後の液晶シール剤組成物接着強度測定テスト)

上記、光硬化後の接着試験片をオープンにて窒素雰囲気中 120℃、60分加熱処理し、得られた試験片の平面引張り強度を測定した。

### 【0064】

(液晶表示パネル表示特性テスト)

透明電極及び、配向膜を付した 30mm×30mm ガラス基板上に、5μm のガラスファイバーを添加した液晶シール剤組成物を、ディスペンサー (ショットマスター; 武蔵エンジニアリング社製) にて 1mm の線幅で 20mm×20mm の枠型に描画し、貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料 (MLC-11900-000: メルク社製) をディスペンサーを使用し精密に滴下し、さらに対となるガラス基板を減圧下で貼り合わせ、荷重をかけ固定した後、東芝製紫外線照射装置を使用し、100mW/cm<sup>2</sup> の紫外線照射照度で 2000mJ の照射エネルギーで光硬化を行い、さらに窒素雰囲気下で、120℃、60分加熱処理した後、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板を取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて液晶パネルを作製した。その液晶パネルの液晶シール剤近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かでパネル表示特性の評価判定を行った。該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を非滲み出し性が確保されているとして記号○で、シール際の近傍の 1mm 以内が正常に液晶表示されない場合をやや非滲み出し性に欠けるとして記号△で、またシール際の近傍 1.1mm を超えて表示機能の異常を見た場合を非滲み出し性に著しく欠けるとして記号×と表示した。

### 【0065】

#### 実施例 1

固形エポキシ樹脂としてオークレゾールエポキシ樹脂 (EOCN-1020-75 日本化薬製) 15部をトリメチロールプロアントリメタクリレート (NK エステルTMP T 新中村化学製) 20部に加熱溶解させて、さらに、熱可塑性ポリマーとして合成例 1 を 15部、光ラジカル開始剤として 1-ヒドロキシシ

クロヘキシシルフェニルケトン（イルガキュア184 チバスペシャティケミカル製）2部、潜在性エポキシ硬化剤として、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン（アミキュアVDH-J 味の素社製）5部、及び、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン（キュアゾール2E4MZ-A 四国化成製）1部、部分エステル化エポキシ樹脂として合成例2を20部、熱ラジカル発生剤として、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（パーブチルO 日本油脂製）1部、充填剤として超高純度シリカ（SO-E1 アドマテックス社製）20部、添加剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1部を加え、ミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が $5\mu\text{m}$ 以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶シール剤組成物（P1）を得た。

なお、液晶シール剤組成物（P1）は、E型粘度計による $25^{\circ}\text{C}$ 初期粘度が $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。液晶シール剤組成物（P1）の貯蔵安定性試験結果、光硬化後の硬化体ガラス転移温度測定結果、光硬化後の硬化体ゲル分率測定結果、セルギャップ寸法安定性テスト、光硬化後の接着強度測定テスト、光及び熱硬化後の接着強度テスト、液晶表示パネル表示特性テストの測定結果はそれぞれ表-2 [表3] に示した。

#### 【0066】

##### 実施例2～6

表-1（[表1]～[表2]）の処方に従って配合し、実施例1と同様にして本発明請求範囲内の液晶シール剤組成物を製造し、実施例1と同様に評価した。

#### 【0067】

##### 比較例1

使用したエポキシ樹脂が本発明請求範囲外で使用した以外は実施例1と同様にして、液晶シール剤組成物（C1）を製造し、実施例1と同様に評価した。

#### 【0068】

##### 比較例2

熱可塑性ポリマーを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして、液晶シ

ール剤組成物（C2）を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0069】

比較例3

熱可塑性ポリマーを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして、液晶シール剤組成物（C3）を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0070】

表-2 [表3] の結果から明らかなように、本発明の液晶シール剤組成物は、貯蔵安定性が良好で、光硬化後の硬化体ガラス転移温度及びゲル分率が高いため、光硬化後のセルギャップ寸法安定性、光硬化後の接着特性、光及び熱硬化後の接着特性、及び、液晶表示パネル表示特性に優れることが確認された。

【0071】

一方、比較例1はエポキシ樹脂成分が本発明範囲外であるため、光硬化後の硬化体Tgが低く、その結果、光硬化後のセルギャップ寸法安定性、液晶表示パネルの表示特性が劣っている。比較例2は熱可塑性ポリマーを使用しなかった例であり、光硬化後の硬化体Tg及び硬化体ゲル分率が低く、その結果、光硬化後の接着強度、光及び熱硬化後の接着強度、光硬化後のセルギャップ寸法安定性、液晶表示パネルの表示特性が劣っている。液晶シール剤組成物の貯蔵安定性、塗布作業性が劣っている。比較例3は部分エステル化エポキシ樹脂を本発明請求範囲外で使用しているため、光硬化後の硬化体Tgが低く、その結果、光硬化後のセルギャップ寸法安定性、液晶表示パネルの表示特性が劣っている。

【0072】

【表 1】

表 1

組成物		実施例						比較例		
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	C1	C2	C3
エポキシ樹脂	①固形エポキシ樹脂 EOCN-1020-75	15	10	15	20	15	15	-	15	7.5
	その他エポキシ樹脂 エピロン 830LVP	-	5	-	-	-	-	15	-	-
	②アクリル酸エステル及びタクリル 酸エステル及び/又はそれら のオリマー	20	20	10	20	20	20	20	20	7.5
③熱可塑性ポリマー	NK イステル TMPT	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	NK イステル A-TMPT	15	15	15	15	15	15	15	-	15
	合成例 1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
④光ラジカル開始剤	イルガキュア 184	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	アミキュア VDH-J	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	キュアソール 2E4MZ-A	20	20	20	10	-	20	20	20	40
⑤潜在性エポキシ硬化剤	合成例 2	-	-	-	-	20	-	-	-	-
	合成例 3	1	1	1	1	1	-	1	1	1
	パーブチル O	20	20	20	25	20	21	20	35	20
⑥部分エステル化エポキシ樹脂	SO-E1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	KBM403									
	添加剤	175	150	175	400	175	175	175	175	50
成分⑥100 重量部に対する成分①+成分②の使用量		75	50	75	75	75	75	0	50	100
	成分②100 重量部に対する成分①の使用量									

【0073】

【表 2】

- エポキシ樹脂:
- ・①軟化点 50℃以上の固形エポキシ樹脂: EOCN-1020-75(O-クレゾール)ポラック固形エポキシ樹脂 軟化点 75℃)、  
・その他エポキシ樹脂: エポロン 830LVP; ビスフェノール F 液状エポキシ樹脂
  - ②アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル及び/又はそれらのオリゴマー  
・NK エステル TMPT; トリメチロールプロパントリメタクリレート  
・NK エステル A-TMPT; トリメチロールプロパントリアクリレート
  - ③熱可塑性ポリマー  
・合成例 1
  - ④光ラジカル開始剤  
・イルガキュア 184; 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル-ゲトン
  - ⑤潜在性エポキシ硬化剤  
・アミキュア VDH-J; 1,3-ビス(ヒドラルエチルカルボエチル)-5-イソプロピルピロヒタントイン  
・キュアゾール 2E4MZ-A; 2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン
  - ⑥部分エステル化樹脂  
・合成例 2: ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の 2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸による部分エステル化樹脂  
・合成例 3: ビスフェノール F 型エポキシ樹脂のメタクリル酸による部分エステル化樹脂
  - ⑦熱ラジカル発生剤  
・パーオキシド; t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート
  - ⑧充填剤  
・SO-E1; 超高純度シリカ  
・KBM403; γ-グリジドキシプロピルトリメトキシラン

【0074】

【表3】

表-2  
液晶シール剤組成物試験結果

例番号 試験項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
液晶シール剤組成物	P1	P2	P3	P4	P5	P6	C1	C2	C3
貯蔵安定性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	△
光硬化後の硬化体ガラス転移温度 (°C)	85	80	81	88	82	86	56	60	76
光硬化後の硬化体ゲル分率 (%)	82	80	79	84	81	83	76	69	68
セルギャップ寸法安定性テスト	○	○	○	○	○	○	×	×	×
光硬化後の接着強度測定 (MPa)	4.0	3.3	3.2	4.2	4.6	5.2	4.8	0.1	3.3
光及び熱硬化後の接着強度測定 (MPa)	15.0	18.0	14.5	16.0	14.8	18.2	16.0	1.2	13.2
液晶表示パネル表示特性テスト	○	○	○	○	○	○	△	×	×

【0075】

## 【発明の効果】

本発明液晶シール剤組成物は、液晶滴下工法に適用可能で、特に、光硬化後の硬化物特性に優れ、セルギャップ形成後のセルギャップ安定性や、第二段階である熱硬化工程の際に液晶への耐汚染性に優れ、かつ接着信頼性に優れた、光、及び、熱硬化性液晶シール剤組成物の提供し、また、表示特性に優れた液晶表示セルを提供することが可能となった。



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【解決手段】** 1 液光及び熱硬化性エポキシ樹脂組成物であって、(1) 環球法による軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹脂、(2) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はこれらのオリゴマー、(3) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及びそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点温度が50～120℃である熱可塑ポリマー、(4) 光ラジカル重合開始剤、及び(5) 潜在性エポキシ硬化剤を必須成分とする液晶シール剤組成物。

**【効果】** 本発明液晶シール剤組成物は、液晶滴下工法に適用可能で、特に、光硬化後の硬化物特性に優れ、セルギャップ形成後のセルギャップ安定性や、第二段階である熱硬化工程の際に液晶への耐汚染性に優れ、かつ接着信頼性に優れた、光、及び、熱硬化性液晶シール剤組成物の提供し、また、表示特性に優れた液晶表示セルを提供することが可能となった。

**【選択図】** なし

特願 2002-273452

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社